

## ⑫ 公開特許公報(公)

昭60-71296

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/26  
C 09 B 57/00  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号

6906-2H  
Z-6464-4H  
8421-5D  
7341-5B

④ 公開 昭和60年(1985)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 昭58-181369

⑱ 出 願 昭58(1983)9月29日

⑲ 発 明 者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

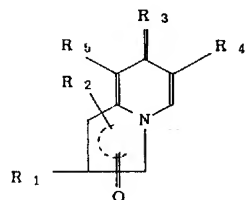
⑲ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 石井 陽一  
最終頁に続く

般式(I)



明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 色素の組成物からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、色素がオキソインドリジン色素またはオキソインドリジニウム色素からなり、色素の組成物中にクエンチャーが含まれており、基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行うように構成したことを特徴とする光記録媒体。

(2) オキソインドリジン色素が、下記一般式(I)で示される化合物またはその異性体である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

{上記一般式(I)において、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ、アルキル基、アリール基、または付加インドリジン基もしくはインドリジニウム基、もしくはこれらの組み合わせを有するポリスチリル基を表わし、

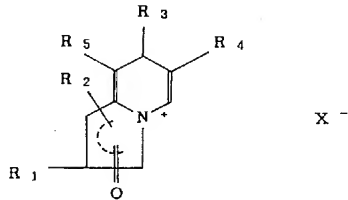
R<sub>3</sub> は、インドリジノン核と共に有機発色団を構成する2価の基を表わし、

R<sub>4</sub> は、水素、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルボアルコキシ基、アミノカルボニル基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わし、

R<sub>5</sub> は、水素、ハロゲンまたはアルキル基を表わす。}

(3) オキソインドリジニウム色素が、下記一般式(II)で示される化合物またはその異性体である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

一般式(II)



{上記一般式(II)において、

R1 および R2 は、それぞれ、アルキル基、アリール基、または付加インドリジン基もしくはインドリジニウム基、もしくはこれらの組み合わせを有するポリスチリル基を表わし、

R3 は、インドリジノン核と共に有機発色団

を構成する1価の基を表わし、

R4 は、水素、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルボアルコキシ基、アミノカルボニル基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わし、

R5 は、水素、ハロゲンまたはアルキル基を表わし、

X<sup>-</sup> は、陰イオンを表わす。}

(4) 色素の組成物中に樹脂が含まれる特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) クエンチャーが、遷移金属キレート化合物である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 記録層中に反射層が積層されていない特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### I 発明の背景

##### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

##### 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

み出しを行うビット形成タイプのものがある。

このようなビット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、Teを主体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、Te系材料が有害であること、そしてより高感度化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、Te系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Neレーザー用としては、スクワリリウム色素〔特開昭56-46221号、V.B. Jipson and C.R.Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1) 105 (1981)〕や、金属フタロシアニン色素〔特開昭57-82094号、同57-82095号〕などを用いるものがある。

また、金属フタロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例〔特開昭56-86795号〕

もある。

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層薄膜としたものであり、媒体製造上、T e系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光量のビットによる変化(減少)によって読み出し信号をうる、現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をうることができない。

また、記録層を担持した透明基体を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆるエアースサンドイッチ構造の媒体とし、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができ、かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂製基体では、屈折率がある程度の値をもち(ポリメチルメタクリレートで1.5)、また、表面反射率がある程

度大きく(同 4%)、記録層の基体をとおしての反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは60%程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素蒸着膜からなる記録層の、読み出しのS/N比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、Al等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げてS/N比を向上させるためのものであり、ビット形成により反射膜が露出して反射率が増大したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をとおしての記録再生はできない。

同様に、特開昭 55-181690号には、IR-132色素(コダック社製)とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また特開昭57-74845号には、1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニ

ンイオガイドとニトロセルロースとからなる記録層、さらには K.Y.Law, et al., Appl. Phys. Lett. 39 (9) 718 (1981) には、3,3'-ジエチル-1,2-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を塗布法によって設層した媒体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体裏面側からの記録再生ができない点で、色素蒸着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をとおしての記録再生が可能であり、T e系材料からなる記録層をもつ媒体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ媒体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射層を積層せずに、有機材料の単層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナジルフタロシアニンの蒸着膜

が高反射率を示す旨が報告(P.Kivits, et al., Appl. Phys. Part A 26 (2) 101 (1981)、特開昭55-87033号)されているが、おそらく昇華温度が高いためであろうと思われるが、書き込み感度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素でも、高反射率が示される旨が報告(山本他、第27回応用物理学会予稿集 1 p-P-9 (1980))されており、これにもとづく提案が特開昭 58-112790号になされているが、これら色素は、特に塗膜として設層したときに、溶剤に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しえない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、溶剤に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ熱的に安定であって、塗膜の反射率が高いインドリン系のシアニン色素を単層膜として用いる旨を提案している(特願昭 57-134397

号、同 57-134170号)。

また、インドリン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セレナゾール系等の他のシアニン色素においても、長鎖アルキル基を分子中に導入して、溶解性の改善と結晶化の防止がはかられることを提案している(特願昭 57-182589号、同 57-177776号等)。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色(再生劣化)を防止するために、シアニン色素にクエンチャーを添加する旨の提案を行っている(特願昭 57-168832号、同 57-168048号等)。

ところで、色素の1つとして、オキシインドリジン色素、あるいはオキシインドリジウム色素が知られており、特開昭58-17164号では、この色素を用いた光記録媒体が開示されている。

しかし、上記公報記載の媒体では、基体側の記録層下層に反射層を積層しており、前記したように構成層がふえ、材料コスト上不利となっている。また、基体側からの記録再生ができ

ず、媒体構造上にも不利である。

そこで本発明者らは、これら色素を用いて、透明基体上に記録層を塗設し、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行ったところ、十分な反射率がえられ、高い読み出しのS/N比がえられた。

しかし、これら色素を用いて記録層を形成するときには、書き込み後の読み出しの際の、読み出し光のくりかえし照射によって色素が脱色し、読み出しのS/N比が劣化する再生劣化が大きく、実用に耐えないという欠点が新たに判明した。

## II 発明の目的

本発明の主たる目的は、再生劣化が改善された、オキシインドリジン色素またはオキシインドリジウム色素を含む記録層を有する光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、

色素の組成物からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、色素がオキシインドリジン色素またはオキシインドリジウム色素からなり、色素の組成物中にクエンチャーが含まれており、基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行うように構成したことを特徴とする光記録媒体である。

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

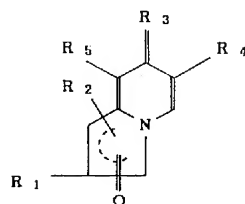
本発明において用いる色素は、オキシインドリジン色素またはオキシインドリジウム色素である。

これら色素は、特開昭 58-17164 号に詳細に開示されており、それらはいずれも使用可能である。

すなわち、本発明におけるオキシインドリジン色素は、同公報に記載されているように、下

記一般式〔I〕で示される化合物またはそのエノール体等の異性体である。

一般式〔I〕



上記一般式〔I〕において、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ、アルキル基、アリール基、または付加インドリジン基もしくはインドリジウム基、もしくはこれらの組み合わせを有するポリスチリル基を表わす。

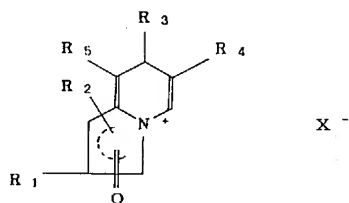
R<sub>3</sub> は、インドリジノン核と共に有機発色団を構成する、特開昭58-17164号に記載されているような2価の基を表わす。

R<sub>4</sub> は、水素、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルボアルコキシ基、アミノカルボニル基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わす。

R<sub>5</sub> は、水素、ハロゲンまたはアルキル基を表わす。

また、本発明のオキソインドリジニウム色素は、下記一般式〔II〕で示される化合物またはその異性体である。

一般式〔II〕



上記一般式〔II〕において、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ、アルキル基、

アリール基、または付加インドリジン基もしくはインドリジニウム基、もしくはこれらの組み合わせを有するポリスチリル基を表わす。

R<sub>3</sub> は、インドリジノン核と共に有機発色団を構成する、特開昭58-17164号に記載されているような1価の基を表わす。

R<sub>4</sub> は、水素、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルボアルコキシ基、アミノカルボニル基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わす。

R<sub>5</sub> は、水素、ハロゲンまたはアルキル基を表わす。

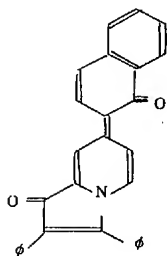
X<sup>-</sup> は、公知の陰イオンを表わす。

このような色素は、特開昭58-17164号の記載に従い容易に合成される。

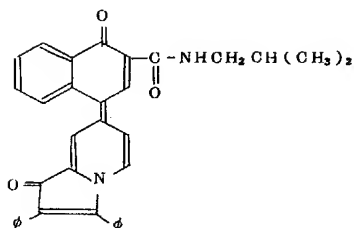
以下に、これら色素の代表例を挙げる。

なお、以下において、φはフェニル基を表わす。

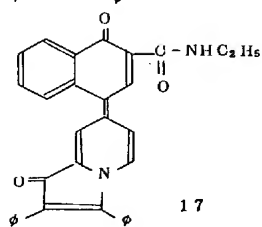
D 1



D 2

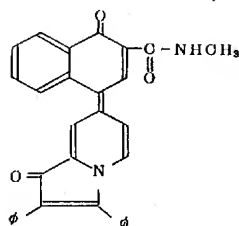


D 3

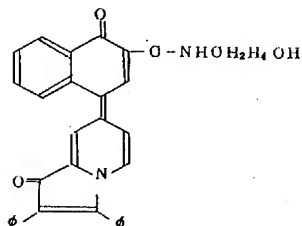


17

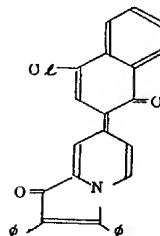
D 4

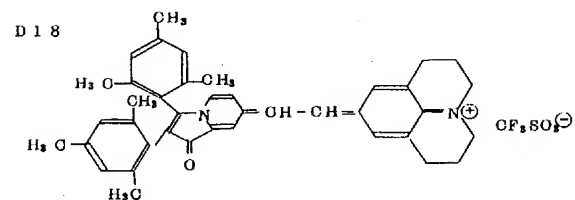
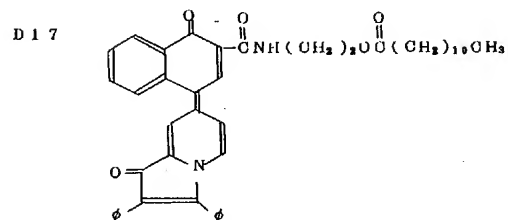
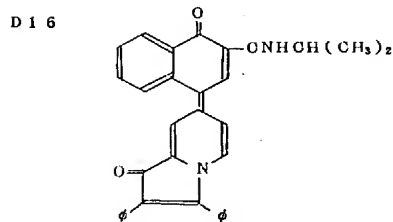
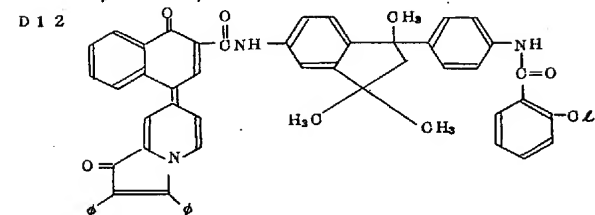
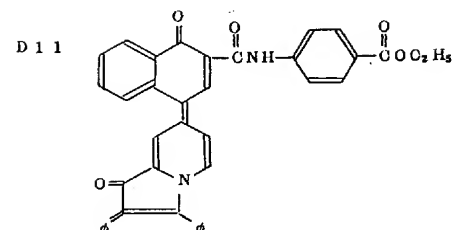
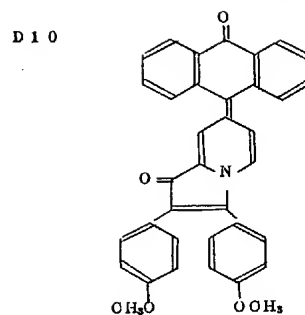
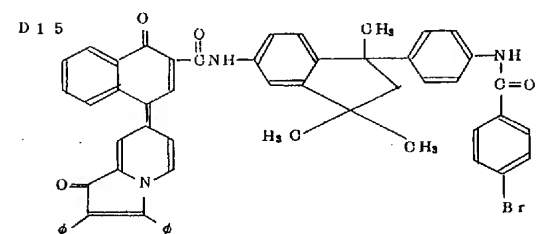
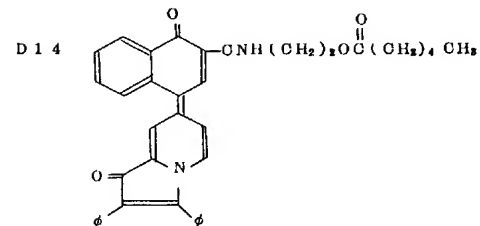
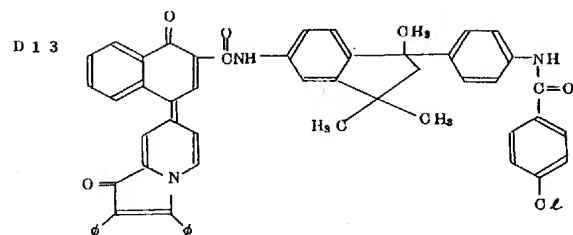
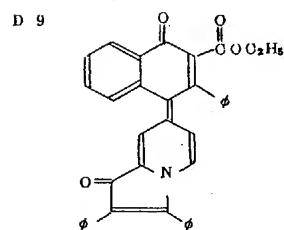
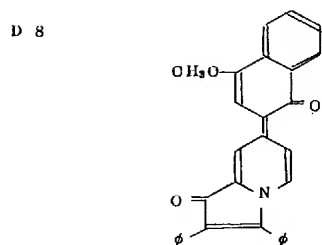
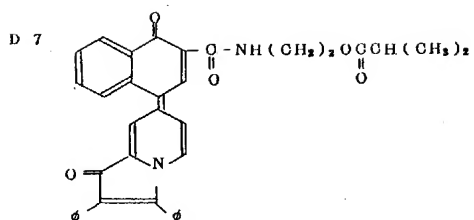


D 5

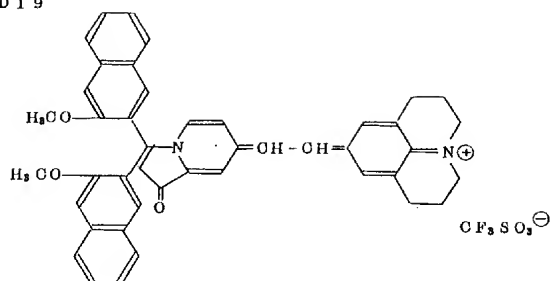


D 6

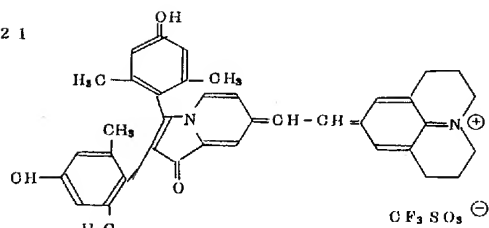




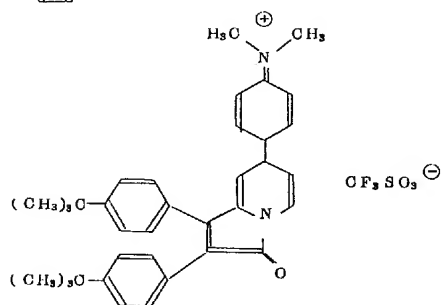
D 19



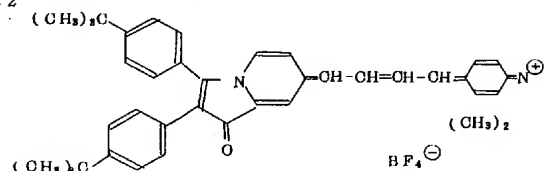
D 21



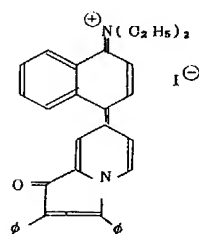
D 20



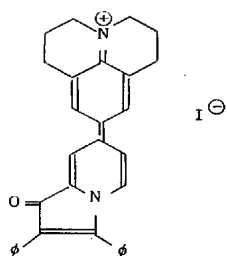
D 22



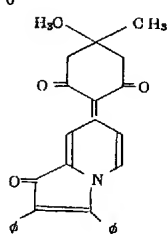
D 23



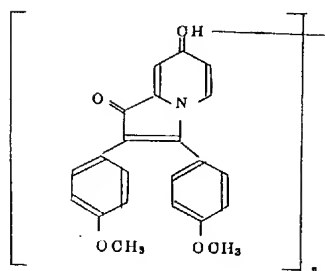
D 24



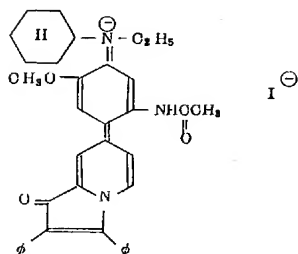
D 26



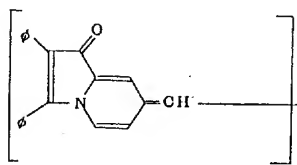
D 28



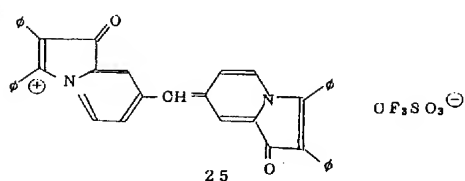
D 25



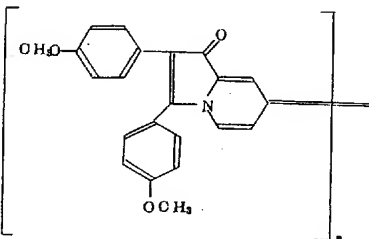
D 29

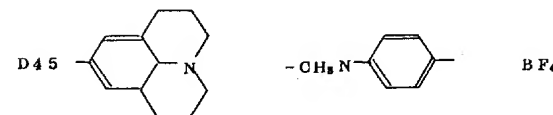
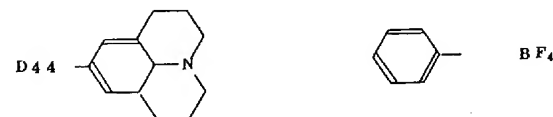
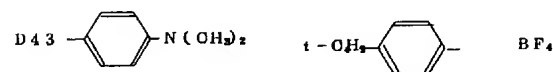
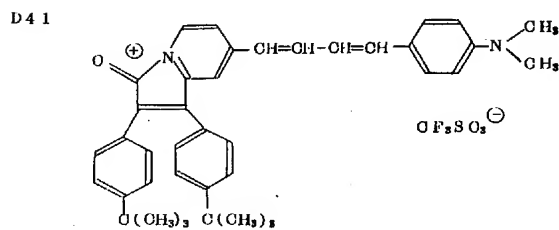
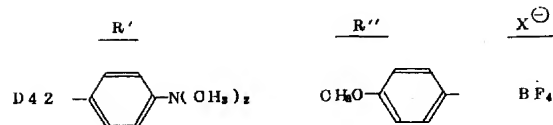
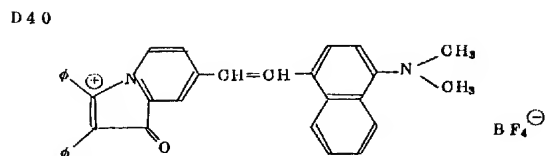
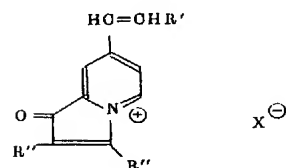
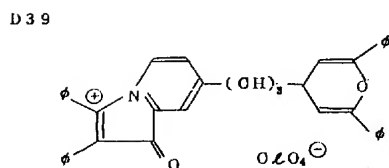
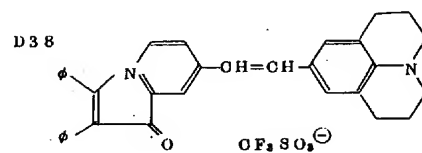
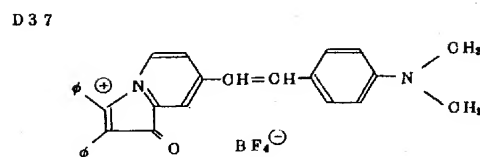
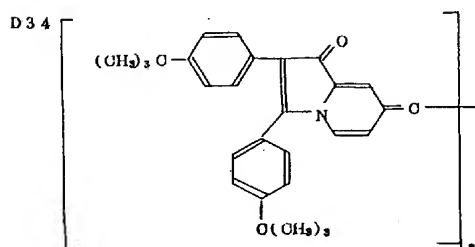
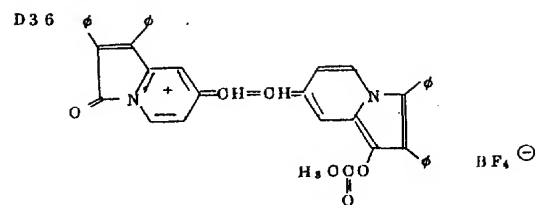
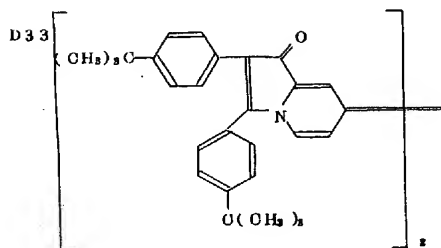
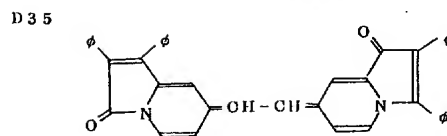
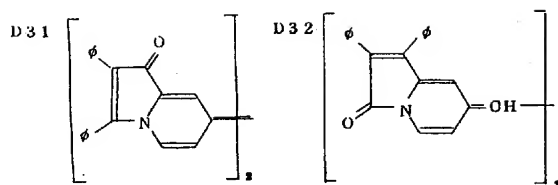


D 27

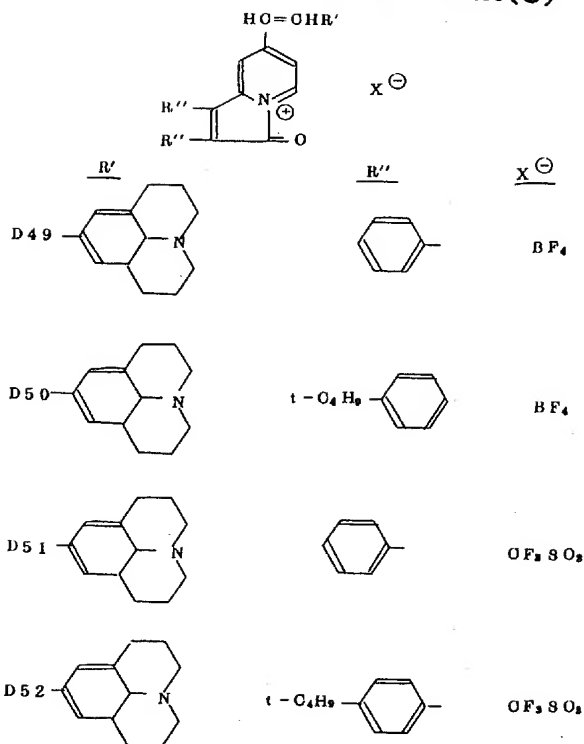
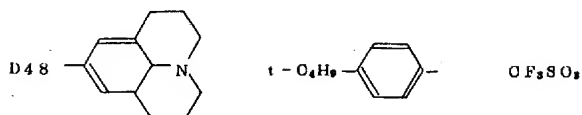
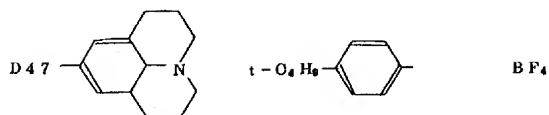
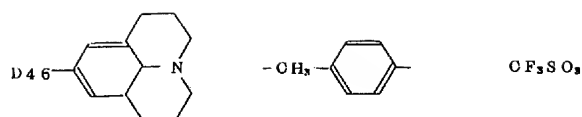


D 30









さらに、このような色素は、通常、単量体の形で記録層中に含有させられるが、必要に応じ、重合体の形で含有させられてもよい。

この場合、重合体は、色素の2分子以上を有するものであって、これら色素の縮合物であってもよい。

例えば、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有する上記色素の単独ないし共縮合物、

あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリイソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヒドラジド、ジイミノカルボナート等の共縮合成分や他の色素との共縮合物がある。

あるいは、上記の官能基を有する色素を、単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコ

キシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート（例えば、 $\beta$ -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物等を配位子とするもの）、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアシレートなどがある。

さらに、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{OCOR}$ 基 および  $-\text{COOR}$ 基（ここに、Rは、置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうちの少なくとも1つを有する色素の1種または2種以上、あるいはこれと他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-\text{COO}-$ 基によって結合したものも使用可能である。

この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記の色素は、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、色素を連結する。

このような色素は、本発明の効果をそこなわない範囲で、他の色素と組み合わせて記録層を形成してもよい。

記録層中には、必要に応じ、樹脂が含まれていてもよい。

用いる樹脂としては、自己酸化性、解重合性ないし熱可塑性樹脂が好適である。

これらのうち、特に好適に用いることができる樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー (EPT) など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとすることができる。

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合

体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

#### v) ポリスチレン

#### vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (AS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (ABS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### vii) スチレン型重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体。

## viii) クマロン-インデン樹脂

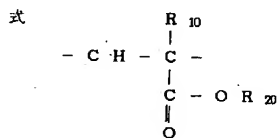
クマロン-インデンスチレンの共重合体。

## ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

## x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。



上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{20}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子または炭素原子数1～4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。

合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

## xiv) ポリ酢酸ビニル

## xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

## xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

また、 $R_{20}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1～8であることが好ましく、また、 $R_{20}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特に、ジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

## xi) ポリアクリロニトリル

## xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重

## xvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-6/12、ナイロン6/6-6/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

## xviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリ

コール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xi) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

#### xx) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹脂、とりわけ、アルキレングリコールとアル

キレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

#### xxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの混合体。

#### xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパン

カーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### xxiv) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などの Na, Li, Zn, Mg 塩など。

#### xxv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

#### xxvi) キシレン樹脂

例えば、m-キシレンまたはメシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

#### xxvii) 石油樹脂

C<sub>5</sub>系、C<sub>9</sub>系、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

#### xxviii) 上記 i) ~ xxvii) の2種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、自己酸化性、熱可塑性等の樹脂の分子量等は、種々のものであってよい。

このような樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で1対0.1~100の広範な量比にて設けられる。

このような記録層中には、クエンチャーが含まれる。

これにより、読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化が減少する。また、明室保存による耐光性が向上する。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素結合樹脂との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni, Co, Cu, Mn, Pd, Pt等が好ましく、特に、下記の化合物が好適である。

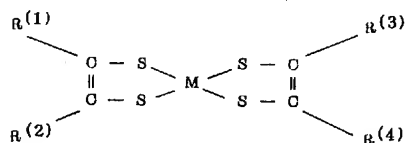
## 1) アセチルアセトナートキレート系

Q1-1 Ni(II)アセチルアセトナート

Q1-2 Cu(II)アセチルアセトナート

Q1-3 Mn(III)アセチルアセトナート

Q1-4 Co(III)アセチルアセトナート

2) 下記式で示されるビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン系

ここに、 $R(1) \sim R(4)$ は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

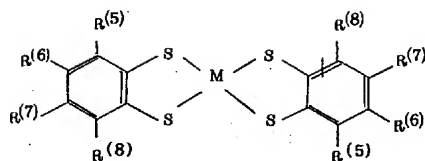
この場合、Mは-電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよい。

なお、以下の記載において、phはフェニル

基、 $\phi$ は1,4-フェニレン基、 $\phi$ は1,2-フェニレン基、benzは環上にてとなりあり基が互いに結合して縮合ベンゼン環を形成することを表わすものである。

	R(1)	R(2)	R(3)	R(4)	M	Cat
Q2-1	ph	ph	ph	ph	Ni	
Q2-2	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	Ni	
Q2-3	$\phi N(O_2H_5)_2$	ph	$\phi N(O_2H_5)_2$	ph	Ni	
Q2-4	$\phi N(CH_3)_2$	ph	$\phi N(CH_3)_2$	ph	Ni	
Q2-5	ph	ph	ph	ph	Ni	$N^+(C_2H_5)_4$

## 3) 下記式で示されるビスフェニルジチオール系



ここに、 $R(5)$ および $R(6)$ は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、Clなどのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基、等を表わし、

Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、上記構造のMは-電荷をもつて、4級アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合していてもよい。

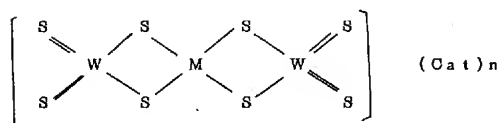
このようなものとしては、下記のものがある。



この他、特願昭58-127074号に記

載したもの。

7) 下記式で示される化合物



ここに、Mは、遷移金属原子を表わし、

Catは、カチオンを表わし、

nは1または2である。

	M	A	Cat
Q6-1	Ni	S	$2(n-\text{O}_4\text{H}_9)_4\text{N}$
Q6-2	Ni	S	$2[n-\text{O}_{16}\text{H}_{33}(\text{OH}_3)_3\text{N}]$
Q6-3	Ni	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$	$2\text{Na}$
Q6-4	Ni	$\text{O}(\text{ON})_2$	$2[(n-\text{O}_4\text{H}_9)_4\text{N}]$
Q6-5	Ni	,	$2[(n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{OH}_3)_3)(\text{OH}_3)_3\text{N}]$
Q6-6	Ni	$\begin{array}{c} \text{OONH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$	$2[(n-\text{O}_{16}\text{H}_{33}(\text{OH}_3)_3\text{N})]$

	M	Cat
Q7-1	Ni	$2[(n-\text{O}_4\text{H}_9)_3\text{N}]$
Q7-2	Ni	$2[n-\text{O}_{16}\text{H}_{33}(\text{OH}_3)_3\text{N}]$

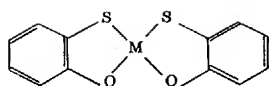
この他、特願昭58-127075号に記載したもの。

8) ビスフェニルチオール系

Q8-1 Ni-ビス(オクチルフエニル)サルファイド

9) 下記式で示されるチオカテコールキレート

系

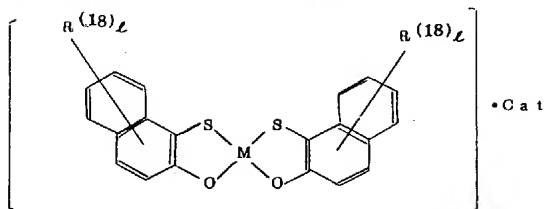


ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、Mは一電荷をもち、カチオン(Cat)と塩を形成していてもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

	M	Cat
Q9-1	Ni	$\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

10) 下記式で示される化合物



ここに、R(18)は、1価の基を表わし、

ℓは、0~6であり、

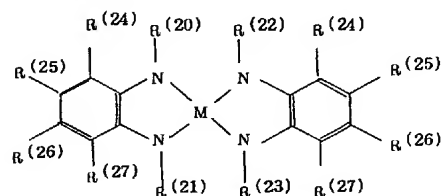
Mは、遷移金属原子を表わし、

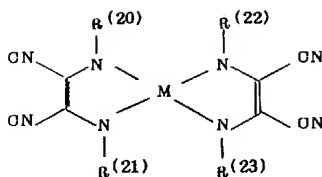
Catは、カチオンを表わす。

	M	R(18)	ℓ	Cat
Q10-1	Ni	H	0	$\text{N}(n-\text{O}_4\text{H}_9)_4$
Q10-2	Ni	$\text{CH}_3$	1	$\text{N}(n-\text{O}_4\text{H}_9)_4$

この他、特願昭58-143531号に記載したもの。

11) 下記の両式で示される化合物





ここに、上記一般式〔Ⅰ〕および〔Ⅱ〕において、

$R(20)$ 、 $R(21)$ 、 $R(22)$  および  $R(23)$  は、それぞれ水素原子または1価の基を表わし、

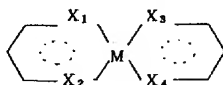
$R(24)$ 、 $R(25)$ 、 $R(26)$  および  $R(27)$  は、水素原子または1価の基を表わすが、 $R(24)$ と $R(25)$ 、 $R(25)$ と $R(26)$ 、 $R(26)$ と $R(27)$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

式	$R(20)$	$R(21)$	$R(22)$	$R(23)$	$R(24)$	$R(25)$	$R(26)$	$R(27)$	$M$
Q11-1	$[I] \text{ } n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	H	H	H	Ni
Q11-2	$[I] \text{ } \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	H	H	H	H	Ni

この他、特願昭58-145294号に記載したもの。

12) 下記式で示される化合物



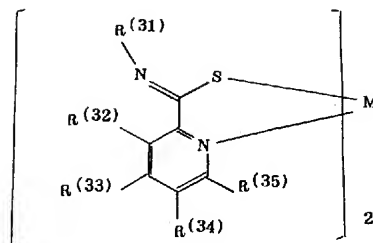
ここに、 $M$ は、Pt、NiまたはPdを表わし、

$X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ は、それぞれ、OまたはSを表わす。

	$M$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
Q12-1	Ni	O	O	O	O
Q12-2	Ni	S	S	S	S

この他、特願昭58-145295号に記載したもの。

13) 下記式で示される化合物



ここに、 $R(31)$ は、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基であり、

$R(32)$ 、 $R(33)$ 、 $R(34)$  および  $R(35)$  は、水素原子または1価の基を表わすが、 $R(32)$ と $R(33)$ 、 $R(33)$ と $R(34)$ 、 $R(34)$ と $R(35)$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

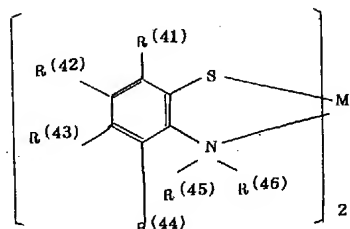
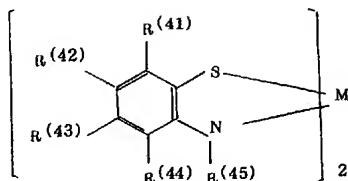
	$R(31)$	$R(32)$	$R(33)$	$R(34)$	$R(35)$	$M$
Q13-1	$n\text{C}_4\text{H}_9$	H	H	H	H	Ni
Q13-2	$\text{O}_6\text{H}_6$	H	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	Ni
Q13-3	$n\text{C}_4\text{H}_9$	H	H	benz		Ni

この他、特願昭58-151928号に記載



載したもの。

14) 下記両式で示される化合物



ここに、 $R(41)$ 、 $R(42)$ 、 $R(43)$ および $R(44)$ は、それぞれ、水素原子または1価の基を表わすが、 $R(41)$ と $R(42)$ 、 $R(42)$ と $R(43)$ 、 $R(43)$ と $R(44)$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

$R(51)$ と $R(52)$ 、 $R(52)$ と $R(53)$ 、 $R(53)$ と $R(54)$ 、 $R(55)$ と $R(56)$ 、 $R(56)$ と $R(57)$ および $R(57)$ と $R(58)$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

$R(59)$ は、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

$X$ は、ハロゲンを表わす。

$M$ は、遷移金属原子を表わす。

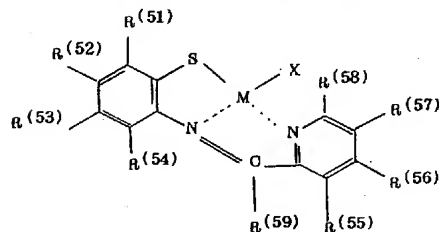
また、 $R(45)$ および $R(46)$ は、水素原子または1価の基を表わす。

さらに、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

	$R(41)$	$R(42)$	$R(43)$	$R(44)$	$R(45)$	$R(46)$	$M$
Q14-1	H	H	H	H	H	—	Ni
Q14-2	H	H	$C_4H_7OCO$	H	H	—	Ni

この他、特願昭58-151929号に記載したもの。

15) 下記式で示される化合物

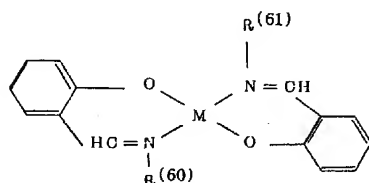


ここに、 $R(51)$ 、 $R(52)$ 、 $R(53)$ 、 $R(54)$ 、 $R(55)$ 、 $R(56)$ 、 $R(57)$ および $R(58)$ は、それぞれ、水素原子または1価の基を表わすが、

	$R(51)$	$R(52)$	$R(53)$	$R(54)$	$R(55)$	$R(56)$	$R(57)$	$R(58)$	$R(59)$	$X$	$M$
Q15-1	H	$nC_4H_9$	H	H	H	H	H	H	H	Cl	Ni
Q15-2	H	H	$nC_4H_9OCO$	H	H	H	H	H	H	Cl	Ni

この他、特願昭58-153392号に記載したもの。

16) 下記式で示されるサリチルアルデヒドオキシム系



ここに、 $R^{(60)}$  および  $R^{(61)}$  は、アルキル基を表わし、 $M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pt$  等の遷移金属原子を表わす。

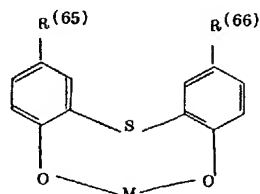
$R^{(60)}$	$R^{(61)}$	$M$
Q16-1 $i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	$Ni$
Q16-2 $(CH_2)_{11}OH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	$Ni$
Q16-3 $(CH_2)_{11}OH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	$Co$
Q16-4 $(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}OH_3$	$Cu$
Q16-5 $C_6H_5$	$C_6H_5$	$Ni$
Q16-6 $C_6H_5$	$C_6H_5$	$Co$

Q16-7  $C_6H_5$   $C_6H_5$   $Cu$

Q16-8  $NHC_6H_5$   $NHC_6H_5$   $Ni$

Q16-9  $OH$   $OH$   $Ni$

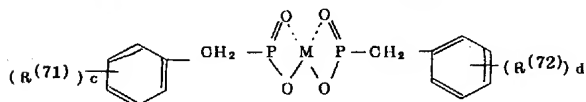
17) 下記式で示されるチオビスフェノレート系



ここに、 $M$  は前記と同じであり、 $R^{(65)}$  および  $R^{(66)}$  は、アルキル基を表わす。また  $M$  は一電荷をもち、カチオン(Cat)と塩とを形成していてもよい。

$R^{(65)}, R^{(66)}$	$M$	Cat
Q17-1 $t-C_4H_9$	$Ni$	$NH_3^+ (C_4H_9)$
Q17-2 $t-C_4H_9$	$Co$	$NH_3^+ (C_4H_9)$
Q17-3 $t-C_4H_9$	$Ni$	—

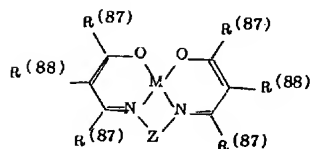
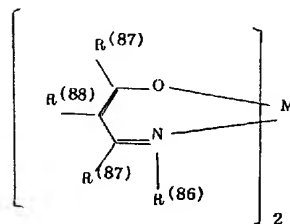
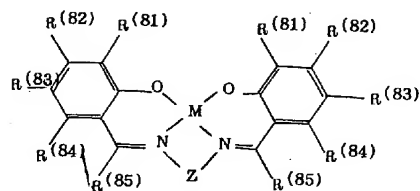
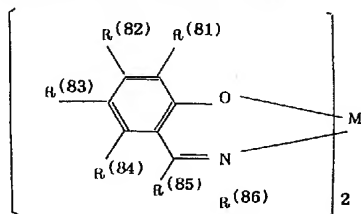
18) 下記式で示される亜ホスホン酸キレート系



ここに、 $M$  は前記と同じであり、 $R^{(71)}$  および  $R^{(72)}$  は、アルキル基、水酸基等の置換基を表わす。

$R^{(71)}, R^{(72)}$	$M$
Q18-1 $3-t-C_4H_9, 5-t-C_4H_9, 6-OH$	$Ni$

19) 下記各式で示される化合物



ここに、 $R^{(81)}$ 、 $R^{(82)}$ 、 $R^{(83)}$ および $R^{(84)}$ は、水素原子または1価の基を表わすが、

$R^{(81)}$ と $R^{(82)}$ 、 $R^{(82)}$ と $R^{(83)}$ 、 $R^{(83)}$ と $R^{(84)}$ は、互いに結合して、6員環を形成してもよい。

$R^{(85)}$ および $R^{(88)}$ は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリアル基を表わす。

$R^{(86)}$ は、水素原子、水酸基または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリアル基を表わす。

$R^{(87)}$ は、置換または非置換のアルキル基またはアリアル基を表わす。

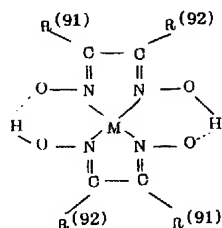
Zは、5員または6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

Mは、遷移金属原子を表わす。

M	Ni	Ni	Ni
Z	I	I	I
$R^{(86)}$	H	H	OH
$R^{(85)}$	$n\text{C}_3\text{H}_7$	$n\text{C}_9\text{H}_{19}$	
$R^{(84)}$	H	H	OH
$R^{(83)}$	H	$t\text{C}_4\text{H}_9$	H
$R^{(82)}$	OH	OH	OH
$R^{(81)}$	H	H	$t\text{C}_4\text{H}_9$
Q19-1		Q19-2	Q19-3

この他、特願昭58-153393号に記載したもの。

## 20) 下記式で示される化合物



ここに、 $R^{(91)}$ および $R^{(92)}$ は、それぞれ水素原子、置換または非置換のアルキル基、アリアル基、アシル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリアルスルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリーロキシカルボニル基を表わし、

Mは遷移金属原子を表わす。

$R^{(91)}$	$R^{(92)}$	M
Q20-1 $n\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	Ni

Q20-2  $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$   $\text{O}-\phi-\text{NHCO}$  Ni

この他、特願昭58-155359号に記載したもの。

この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

## 21) ベンゾエート系

Q21-1 既存化学物質3-3040〔チヌビ  
ン-120(チバガイギー社製)〕

## 22) ヒンダードアミン系

Q22-1 既存化学物質5-3732〔SANOL  
LS-770(三共製薬社製)〕

これら各クエンチャーは、色素1モルあたり0.01~1.2モル、特に0.1~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は、用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生劣化はきわめて小さくなる。この場合、両者の差は0か、350nm以下であることが好ましい。

このような記録層を設層するには、一般に常法に従い塗設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、 $0.03 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度とされる。

なお、このような記録層には、この他、他の色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設層するには、通常、基体上に所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、ア

ルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設層する基体の材質としては、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明なものであれば、特に制限はなく、各種樹脂、ガラス等いずれであつてもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付かないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐溶剤性、ぬれ性、表面張力、熱伝導度等を改善するために、基体上にプライマーをコーティングすることもできる。

プライマーとしては、例えば、チタン系、シラン系、アルミ系のカップリング剤や、各種感

光性樹脂等を用いることができる。

また、記録層上には、必要に応じ、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。ただし、記録層は単層膜とし、反射層を記録層の上または下に積層しないことが好ましい。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであつてもよく、その両面に記録層を有するものであつてもよい。また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隙をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の色素の発熱により、色素が融解し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から基体をとおして行う。

そして、一旦記録層に形成したビットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

#### V 発明の具体的効果

本発明によれば、読み出し光による再生劣化がきわめて小さくなる。

そして、耐光性も向上し、明室保存による特性劣化が少ない。

そして、消去および再書き込みを行うような

ときにも特性の劣化が少ない。

また、反射層を積層しなくても、基体をとおりて書き込みと読み出しを良好に行うことができる。

そして、溶解性が良好で、結晶化も少ない。

#### VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

下記表 1 に示される色素 D、樹脂 R、クエンチャー Q とを用い、表 1 に示される割合にて所定の溶媒中に溶解し、直径 30 mm のアクリルディスク基板上に、0.07 μm の厚さに塗布設層して、各種媒体をえた。

この場合、表 1 において、PMMA は、数平均分子量 1 万のポリメチルメタクリレートであり、NC は、窒素含量 11.5 ~ 12.2%、JIS K 8703 にもとづく粘度 80 秒のニトロセルロースである。

さらに、用いた色素は、上記にて例示した No. のものを用いた。

加えて、用いたクエンチャーは、上記にて例示したものの No. で示される。

そして、表 1 には、R/D の重量比と、Q/D の重量比とが併記される。

このようにして作成した各媒体につき、1 mW の半導体レーザー (830 nm) 読み出し光を 1 μsec 巾、3 KHz のパルスとして、静止状態で 5 分間照射した後の、基体裏面側からの反射率の変化 (%) を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

表 1 に示される結果から、本発明の効果があらかである。

##### 実施例 2

実施例 1 の媒体 No. 2 ~ 6 を用い、実施例 1 と同様に書き込みを行ったのち、赤外線ヒーターを用い、媒体を 150 °C、15 秒間加熱して消去を行ったところ、各媒体とも、くりかえし何回もの消去、再書き込みが良好にできることが確認された。

出願人 ティーディーケイ株式会社  
代理人 弁理士 石井 陽

表 1

媒体 No.	色素 (D) No.	樹脂 (R)	クエンチャー (Q) No.	R/D (重量比)	Q/D (重量比)	反射率変化 (%)
1	D31	—	—	0	0	-40
2	"	—	Q3-8	0	2/5	-5
3	"	—	Q3-15	0	"	-6
4	D43	—	Q3-8	0	"	-4
5	D31	PMMA	Q3-8	1/5	2/3	-7
6	D28	NC	Q3-8	1/5	1/2	-6

第1頁の続き

⑫発 明 者	高 橋	一 夫	東京都中央区日本橋1丁目13番1号	ティーディーケイ株式会社内
⑬発 明 者	黒 岩	顕 彦	東京都中央区日本橋1丁目13番1号	ティーディーケイ株式会社内

**PAT-NO:** JP360071296A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 60071296 A  
**TITLE:** OPTICAL RECORDING MEDIUM  
**PUBN-DATE:** April 23, 1985

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NANBA, NORIYOSHI	
ASAMI, SHIGERU	
AOI, TOSHIKI	
TAKAHASHI, KAZUO	
KUROIWA, AKIHIKO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

**APPL-NO:** JP58181369  
**APPL-DATE:** September 29, 1983

**INT-CL (IPC):** B41M005/26 , C09B057/00 ,  
G11B007/24 , G11C013/04

**US-CL-CURRENT:** 430/290

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain an optical recording medium capable of writing and reading from the back side of a base and improved in reproduction

deterioration, by a method wherein an oxoindolizine coloring matter or the like is used in a recording layer, and a quencher is incorporated in the recording layer.

CONSTITUTION: The recording layer comprising an oxoindolizine coloring matter or oxoindolizinium coloring matter of formula I or II, wherein each of R1 and R2 is an alkyl group, an aryl group or an additive indoline group, an indolizinium group or the like, R2 is a bivalent group forming an organic chromophore with an indolizinone group, R4 is a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group or the like, R5 is a hydrogen atom, a halogen atom or the like, and X<sup>-</sup> is a known anion, and a quencher consisting of a transition metal chelated compound based on acetylacetonato or the like, optionally with a resin such as a autoxidizing or thermoplastic resin, is provided on a transparent base without providing any reflective layer, to obtain the optical recording medium.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio